

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-234562

[ST.10/C]:

[JP2002-234562]

出 願 人

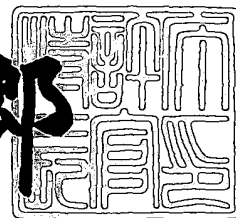
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2003年 6月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045482

【書類名】 特許願

【整理番号】 NPC1020020

【提出日】 平成14年 8月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 27/10

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
三洋電機株式会社内

 【氏名】 本間 運也

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
三洋電機株式会社内

 【氏名】 松下 重治

【特許出願人】

 【識別番号】 000001889

 【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

 【代表者】 桑野 幸徳

【代理人】

 【識別番号】 100104433

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮園 博一

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 073613

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0001887

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体素子および誘電体素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に位置する構成原子がハロゲン原子により終端された電極層と、

前記電極層の前記ハロゲン原子により終端された表面上に形成された誘電体膜とを備えた、誘電体素子。

【請求項 2】 前記電極層は、P t、I r、P dおよびR uからなるグループより選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の誘電体素子。

【請求項 3】 前記誘電体膜は、ビスマス層状構造の強誘電体膜を含む、請求項 1 または 2 に記載の誘電体素子。

【請求項 4】 電極層の表面に位置する構成原子をハロゲン原子により終端する工程と、

前記電極層の前記ハロゲン原子により終端された表面上に誘電体膜を形成する工程とを備えた、誘電体素子の製造方法。

【請求項 5】 前記ハロゲン原子により終端する工程は、

前記電極層の表面をハロゲンイオンを含むプラズマ中および溶液中のいずれかに曝すことによって、前記電極層の表面に位置する構成原子を前記ハロゲン原子により終端する工程を含む、請求項 4 に記載の誘電体素子の製造方法。

【請求項 6】 前記誘電体膜の形成後に熱処理を行うことによって、前記誘電体膜を結晶化する工程をさらに備える、請求項 4 または 5 に記載の誘電体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、誘電体素子および誘電体素子の製造方法に関し、特に、電極層上に形成された誘電体膜を有する誘電体素子および誘電体素子の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、強誘電体膜を有する誘電体素子は、強誘電性などの特性を有しているため、エレクトロニクスなどの多くの分野で応用が期待されている。たとえば、分極ヒステリシス現象を利用した不揮発性の強誘電体メモリなどが研究されている。

【0003】

従来の強誘電体膜の製造方法としては、ドライプロセスやウェットプロセスなどが用いられている。ドライプロセスとしては、スパッタリング法、真空蒸着法、レーザアブソーブション法およびMOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法などがある。しかしながら、ドライプロセスでは、元素ごとに蒸気圧が異なるため、化学量論比に近い強誘電体膜を安定して形成するのが困難である。また、強誘電体膜の結晶性が悪くなるという欠点がある。また、生産性が低く、かつ、高価な設備を用いるために製造コストが高くなるという欠点もある。このため、現段階では、ドライプロセスは、実用化レベルには達していない。

【0004】

その一方、ウェットプロセスは、ドライプロセスに比べて、強誘電体膜の化学組成を精密に制御することができるとともに、強誘電体膜を分子レベルで均一に形成することができる。また、大面積を有する強誘電体膜も形成することができる。さらに、設備が安価なことにより製造コストを低減することができ、かつ、量産に適している。このため、従来では、比較的平坦な基板上に強誘電体膜を形成する場合には、ウェットプロセスが用いられている。このウェットプロセスには、金属有機化合物を用いたゾルゲル法やカルボン酸の金属塩などを有機溶媒に溶かした溶液を用いるMOD (Metal Organic Decomposition) 法などがある。以下に、ゾルゲル法およびMOD法の概略について説明する。

【0005】

ゾルゲル法では、まず、原料となる各成分金属の加水分解性の化合物、加水分解性の化合物の部分加水分解物または加水分解性の化合物の部分重縮合物を含有

する原料溶液を基板上に塗布する。そして、基板上の塗布膜を乾燥させた後、空気または水蒸気雰囲気中において所定の温度で基板上の塗布膜を加熱することによって、基板上に金属酸化物からなる膜を形成する。次に、基板上の金属酸化物からなる膜を、その金属酸化物の結晶化温度以上で焼成することによって、金属酸化物の膜を結晶化させる。この場合、金属酸化物が S B T である場合は、約 7 5 0 °C で熱処理することにより結晶化していた。

【 0 0 0 6 】

また、MOD 法では、まず、熱分解性の有機金属化合物を含有する原料溶液を基板上に塗布する。そして、酸素を含む雰囲気中において基板上の塗布膜を加熱することによって、塗布膜中の溶媒を蒸発させるとともに、金属化合物の熱分解を生じさせる。これにより、基板上に金属酸化物からなる膜を形成する。次に、基板上の金属酸化物からなる膜を、その金属酸化物の結晶化温度以上で焼成することによって、金属酸化物の膜を結晶化させる。この場合、金属酸化物が S B T である場合は、約 7 5 0 °C で熱処理することにより結晶化していた。

【 0 0 0 7 】

従来の誘電体素子では、基板上に電極層を形成した後に、上述したゾルゲル法または MOD 法を用いて、電極層上に強誘電体膜を形成していた。

【 0 0 0 8 】

図 1 0 は、従来のゾルゲル法または MOD 法を用いて P t からなる下部電極上に形成された強誘電体膜（S B T 膜）の結晶構造を説明するための模式図である。なお、図 1 0 中の大きい文字の元素は、同一平面内にあり、小さい文字の元素は、大きい文字の元素とは異なる平面内にある。

【 0 0 0 9 】

従来では、ゾルゲル法または MOD 法を用いて、図 1 0 に示すように、P t からなる下部電極 1 0 4 上に、ビスマス層状構造を有する $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (S B T) からなる強誘電体膜 1 0 5 を形成した場合、S B T からなる強誘電体膜 1 0 5 は、疑似ペロブスカイト層 1 0 5 a が酸化ビスマス層 1 0 5 b で挟まれた層状の構造になる。

【 0 0 1 0 】

ここで、ビスマス層状構造の強誘電体の a 軸方向および b 軸方向は、c 軸方向よりも大きい分極量を示すことが知られている。このため、良好な強誘電性を有する誘電体素子を得るためには、a 軸方向および b 軸方向が電極層の表面に対して垂直になるように、電極層上に強誘電体膜を形成するのが好ましい。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のゾルゲル法またはMOD法によりPtからなる下部電極104上に、ビスマス層状構造のSBTからなる強誘電体膜105を形成した場合、図10に示したように、強誘電体膜105のa軸方向およびb軸方向が下部電極104の表面に対して平行になるように、下部電極104上に強誘電体膜105が形成されやすいという問題点があった。これは、以下の理由によると考えられる。すなわち、Ptの触媒作用によって、酸化ビスマス層105bを構成するBiが、下部電極104を構成するPtに結合しやすくなる。このように、BiがPtと結合すると、Ptからなる下部電極104の表面に対して平行に延びるように、酸化ビスマス層105bが形成されやすくなると考えられる。そして、この場合には、強誘電体膜105のa軸方向およびb軸方向が下部電極104の表面に対して平行になる。

【0012】

以上のように、従来では、ゾルゲル法またはMOD法などのウェットプロセスを用いた場合、Ptからなる下部電極104の表面に対してa軸方向およびb軸方向が平行になるため、良好な強誘電性を得るのは困難であるという問題点があった。

【0013】

また、従来のゾルゲル法またはMOD法を用いて電極層上に強誘電体膜を形成する方法では、金属酸化物（強誘電体）を結晶化させる際に、上記のように、約750℃の高温の熱処理が必要であるという問題点もあった。

【0014】

この発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、この発明の1つの目的は、良好な特性を得ることが可能な誘電体素子を提供す

ることである。

【0015】

この発明のもう1つの目的は、上記の誘電体素子において、誘電体膜の結晶化温度を低下させることである。

【0016】

この発明のさらにもう1つの目的は、良好な特性を有する誘電体素子を容易に製造することが可能な誘電体素子の製造方法を提供することである。

【0017】

この発明の他の目的は、上記の誘電体素子の製造方法において、誘電体膜の結晶化温度を低下させることである。

【0018】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、この発明の第1の局面による誘電体素子は、表面に位置する構成原子がハロゲン原子により終端された電極層と、電極層のハロゲン原子により終端された表面上に形成された誘電体膜とを備える。

【0019】

この第1の局面による誘電体素子では、上記のように、表面に位置する構成原子がハロゲン原子により終端された電極層の表面上に誘電体膜を形成することによって、たとえば、ビスマス層状構造の強誘電体膜を形成する場合に、電極層の表面に位置する電極層の構成原子をハロゲン原子で終端すれば、強誘電体膜を構成するBiと電極層の表面に位置する構成原子とが結合するのを抑制することができる。このため、ビスマス層が電極層の表面に対して垂直になるように、電極層の表面上に強誘電体膜を形成することができる。これにより、強誘電体膜のa軸方向およびb軸方向を、電極層の表面に対して垂直方向にすることができるので、大きい分極量を示す強誘電体膜を得ることができる。その結果、良好な特性を有する誘電体素子を得ることができる。また、電極層の表面の構成原子をハロゲン原子で終端することによって、電極層の表面が改質されるので、その電極層上に誘電体膜を形成した場合に、誘電体膜の結晶化温度を低下させることができる。

【 0 0 2 0 】

上記第 1 の局面による誘電体素子において、好ましくは、電極層は、Pt、Ir、Pd および Ru からなるグループより選択される少なくとも 1 つを含む。このように構成すれば、これらの電極層の構成原子をハロゲン原子により終端することによって、容易に、良好な特性を有する誘電体素子を得ることができる。

【 0 0 2 1 】

上記第 1 の局面による誘電体素子において、好ましくは、誘電体膜は、ビスマス層状構造を有する強誘電体膜を含む。このように構成すれば、下地となる電極層の構成原子をハロゲン原子により終端することによって、容易に、ビスマス層状構造の強誘電体膜の a 軸方向および b 軸方向が、電極層の表面に対して垂直方向になるように、強誘電体膜を形成することができる。

【 0 0 2 2 】

この発明の第 2 の局面による誘電体素子の製造方法は、電極層の表面に位置する構成原子をハロゲン原子により終端する工程と、電極層のハロゲン原子により終端された表面上に誘電体膜を形成する工程とを備える。

【 0 0 2 3 】

この第 2 の局面による誘電体素子の製造方法では、上記のように、電極層の表面に位置する構成原子をハロゲン原子により終端した後、その電極層の表面上に誘電体膜を形成することによって、たとえば、ビスマス層状構造の強誘電体膜を形成する場合に、電極層の表面に位置する構成原子をハロゲン原子で終端すれば、強誘電体膜を構成する Bi と電極層の表面に位置する構成原子とが結合するのを抑制することができる。このため、ビスマス層が電極層の表面に対して垂直になるように、電極層の表面上に強誘電体膜を形成することができる。これにより、強誘電体膜の a 軸方向および b 軸方向を、電極層の表面に対して垂直にすることができるので、大きい分極量を示す強誘電体膜を容易に形成することができる。その結果、良好な特性を有する誘電体素子を形成することができる。また、電極層の表面の構成原子をハロゲン原子で終端することによって、電極層の表面が改質されるので、その電極層上に誘電体膜を形成した場合に、誘電体膜の結晶化温度を低下させることができる。

【 0 0 2 4 】

上記第 2 の局面による誘電体素子の製造方法において、好ましくは、ハロゲン原子により終端する工程は、電極層の表面をハロゲンイオンを含むプラズマ中および溶液中のいずれかに曝すことによって、電極層の表面に位置する構成原子をハロゲン原子により終端する工程を含む。このように構成すれば、容易に、電極層の表面に位置する構成原子をハロゲン原子により終端することができる。

【 0 0 2 5 】

上記第 2 の局面による誘電体素子の製造方法において、好ましくは、誘電体膜の形成後に熱処理を行うことによって、誘電体膜を結晶化する工程をさらに備える。このように構成すれば、ハロゲン原子による終端により改質された電極層の表面上に形成された誘電体膜を、容易に、低温で結晶化することができる。その結果、高温の熱処理に起因する基板の変形や基板と誘電体膜との化学反応を抑制することができる。さらに、高温の熱処理に耐えることができない材料が使用可能となるので、誘電体膜の多層化による高機能化などにも対応することができる。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

【 0 0 2 7 】

図 1 は、本発明の一実施形態による誘電体素子の断面図である。図 2 は、図 1 に示した一実施形態による誘電体素子の Pt からなる電極層上に形成された強誘電体膜（SBT 膜）の結晶構造を説明するための模式図である。なお、図 2 中の大きい文字の元素は、同一平面内にあり、小さい文字の元素は、大きい文字の元素とは異なる平面内にある。まず、図 1 および図 2 を参照して、本実施形態による誘電体素子の構造について説明する。

【 0 0 2 8 】

本実施形態による誘電体素子では、図 1 に示すように、Si 基板 1 上に、約 3.50 nm の膜厚を有する SiO₂ 膜 2 が形成されている。SiO₂ 膜 2 上には、約 100 nm の膜厚を有する IrSiN からなる密着層 3 が形成されている。密着

層 3 上には、約 1 0 0 n m の膜厚を有する P t からなる下部電極 4 が形成されている。なお、密着層 3 は、S i O₂ 膜 2 と下部電極 4 との密着性を向上させて、下部電極 4 が剥離するのを防止する機能を有する。なお、下部電極 4 は、本発明の「電極層」の一例である。

【 0 0 2 9 】

ここで、本実施形態では、図 2 に示すように、下部電極 4 の表面 4 a に位置する P t (白金原子) は、F (フッ素原子) により終端されている。すなわち、P t からなる下部電極 4 の表面 4 a は、フッ化されている。なお、P t (白金原子) は、本発明の「電極層の構成原子」の一例であり、F (フッ素原子) は、本発明の「ハロゲン原子」の一例である。そして、下部電極 4 の F により終端された表面 4 a 上には、約 1 0 0 n m の膜厚を有するビスマス層状構造の S B T からなる強誘電体膜 5 が形成されている。なお、強誘電体膜 5 は、疑似ペロブスカイト層 5 a が酸化ビスマス層 5 b で挟まれた層状の構造を有している。そして、強誘電体膜 5 の a 軸方向および b 軸方向は、下部電極 4 の表面 4 a に対して垂直になっている。すなわち、酸化ビスマス層 5 b が、下部電極 4 の表面 4 a に対して垂直方向になっている。また、疑似ペロブスカイト層 5 a を構成する T a を中心とした酸素八面体の 1 つの O が、P t を終端した F と結合している。なお、強誘電体膜 5 は、本発明の「誘電体膜」の一例である。

【 0 0 3 0 】

また、図 1 に示すように、強誘電体膜 5 は、下部電極 4 の表面 4 a の一部が露出するように、下部電極 4 の表面 4 a 上に形成されている。そして、強誘電体膜 5 上には、P t からなる上部電極 6 が形成されている。

【 0 0 3 1 】

本実施形態では、上記のように、P t からなる下部電極 4 の表面 4 a に位置する下部電極 4 の P t を F で終端することによって、強誘電体膜 5 を構成する B i と下部電極 4 の表面 4 a に位置する P t とが結合するのを抑制することができる。このため、酸化ビスマス層 5 b が下部電極 4 の表面 4 a に対して垂直になるように、下部電極 4 の表面 4 a 上に強誘電体膜 5 を形成することができる。これにより、強誘電体膜 5 の a 軸方向および b 軸方向を、下部電極 4 の表面 4 a に対し

て垂直方向にすることができるので、大きい分極量を示す強誘電体膜 5 を得ることができる。その結果、良好な特性を有する誘電体素子を得ることができる。

【0032】

図 3～図 5、図 7 および図 8 は、図 1 に示した一実施形態による誘電体素子の製造方法を説明するための断面図である。図 6 は、図 1 に示した一実施形態による誘電体素子の形成時に用いられる前駆体の分子構造を説明するための模式図である。次に、図 1～図 8 を参照して、本実施形態による誘電体素子の製造方法について説明する。

【0033】

まず、図 3 に示すように、Si 基板 1 の表面を熱処理することによって、Si 基板 1 上に、約 350 nm の膜厚を有する SiO₂ 膜 2 を形成する。

【0034】

次に、図 4 に示すように、スパッタ法を用いて、SiO₂ 膜 2 上に、約 100 nm の膜厚を有する IrSiN からなる密着層 3、および、約 100 nm の膜厚を有する Pt からなる下部電極 4 を順次形成する。

【0035】

次に、本実施形態では、原料ガスとして CHF₃、CH₄ および Ar を含むことによりフッ素イオンが含まれるプラズマ中に下部電極 4 の表面 4a を曝すことによって、図 2 に示したように、下部電極 4 の表面 4a に位置する Pt（白金原子）を F（フッ素原子）により終端する。これにより、下部電極 4 の表面 4a には、フッ化白金が形成される。

【0036】

次に、図 5 に示すように、ゾルゲル法または MOD 法を用いて、下部電極 4 の表面 4a 上に、約 100 nm の膜厚を有するとともに、ピスマス層状構造の SBT からなる強誘電体膜 5 を形成する。具体的には、まず、スピンコート法を用いて、下部電極 4 の表面 4a 上に、SBT 用の溶液（SBT 溶液）を、約 2000 rpm で約 30 秒間塗布する。なお、SBT 溶液としては、強誘電体膜 5 が SBT になるように、ゾルゲル法または MOD 法により調合された前駆体（図 6 参照）と呼ばれる組成物を、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールおよ

び2-エチルヘキサンなどの溶媒に溶かしたものをを用いる。また、前駆体は、図6に示すように、Srを介して、Taを中心とした酸素八面体が2つ繋がっている構造を有する。そして、Srと結合しているO（酸素原子）には、Biが結合している。また、Biには、有機成分（R）が結合している。

【0037】

この後、約200℃の大気中で約15分間の熱処理を行うことによって、下部電極4の表面4a上に塗布されたSBT溶液の溶媒成分を蒸発させる。これにより、下部電極4の表面4a上に塗布されたSBT溶液は、SBTからなる強誘電体膜5なる。その後、約650℃の酸素雰囲気中で約1時間の本焼成を行うことによって、SBTからなる強誘電体膜5を結晶化させる。これにより、下部電極4の表面4a上に、約100nmの膜厚を有するピスマス層状構造の結晶化されたSBTからなる強誘電体膜5が形成される。

【0038】

上記のように、F（フッ素原子）により終端されたPtからなる下部電極4の表面4a上に、ゾルゲル法またはMOD法を用いて、SBTからなる強誘電体膜5を形成すると、強誘電体膜5を構成するBiが下部電極4を構成するPtに結合するのが抑制される。これにより、図2に示したように、強誘電体膜5を構成する酸化ピスマス層5bは、下部電極4の表面4aに対して垂直方向に形成される。このため、強誘電体膜5のa軸方向およびb軸方向を下部電極4の表面4aに対して垂直方向にすることができるので、大きい分極量を示す強誘電体膜5を形成することができる。また、疑似ペロブスカイト層5aのTaを中心とした酸素八面体の1つのOは、下部電極4の表面4aに位置するPtを終端したF（フッ素原子）に結合する。すなわち、PtをF（フッ素原子）によりフッ化することにより形成されるフッ化白金（ PtF_6 ）は、強力な酸化剤であり、 O_2 を O_2^+ に酸化させることができるとともに、固体の O_2 （ PtF_6 ）を形成することができる。この PtF_6 の性質から推測すると、F（フッ素原子）でPt（白金原子）を終端することによって、容易に、疑似ペロブスカイト構造を構成するTaを中心とした酸素八面体の1つのO（酸素原子）を、F（フッ素原子）に結合させることができる。

【0039】

上記のように形成した強誘電体膜5上に、スパッタ法を用いて、図7に示すように、Ptからなる上部電極6を形成する。

【0040】

次に、図8に示すように、フォトリソグラフィ技術を用いて、上部電極6上に、レジストパターン7を形成する。そして、ドライエッチング技術を用いて、レジストパターン7をマスクとして、上部電極6および強誘電体膜5をパターンニングする。なお、上部電極6に対するエッチングは、 Cl_2/Ar 系ガスを用いる。また、強誘電体薄膜5に対するエッチングは、 CF_4/Ar 系ガスを用いる。その後、レジストパターン7を除去することにより、図1に示したような、本実施形態による誘電体素子が形成される。最後に、エッチングダメージを回復するために、約650℃の酸素雰囲気中で約1時間の熱処理を行う。

【0041】

図9は、図3～図8に示した本実施形態による誘電体素子の製造方法を用いて実際に作製した誘電体素子のヒステリシス特性を示したグラフである。図9を参照して、本実施形態による製造方法により作製した誘電体素子では、 $2Pr = 8 \mu C/cm^2$ の良好な分極量を示すことが判明した。

【0042】

また、本実施形態の製造方法では、上記のように、下部電極4の表面4aに位置するPt（白金原子）をF（フッ素原子）により終端することによって、下部電極4の表面4aが改質されるので、その下部電極4の表面4a上に強誘電体膜5を形成した場合に、強誘電体膜5の結晶化温度を低下させることができる。すなわち、従来の強誘電体膜の結晶化温度（約750℃）よりも約100℃低い約650℃で強誘電体膜5の結晶化を行うことができる。その結果、高温の熱処理に起因する基板の変形や基板と強誘電体膜との化学反応を抑制することができる。さらに、高温の熱処理に耐えることができない材料が使用可能となるので、強誘電体膜の多層化による高機能化などにも対応することができる。

【0043】

また、本実施形態の製造方法では、上記のように、下部電極4の表面4aをフ

ッ素イオンを含むプラズマ中に曝すことによって、容易に、下部電極 4 の表面 4 a に位置する Pt (白金原子) を F (フッ素原子) により終端することができる。

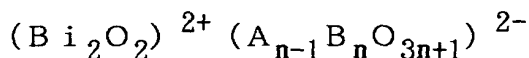
【 0 0 4 4 】

なお、今回開示された実施形態は、すべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した実施形態の説明ではなく特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれる。

【 0 0 4 5 】

たとえば、上記実施形態では、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) からなる強誘電体膜 5 を下部電極 4 上に形成するようにしたが、本発明はこれに限らず、下記の一般式で示されるピスマス層状構造の強誘電体からなる強誘電体膜を電極層上に形成する場合にも同様の効果を得ることができる。

【 0 0 4 6 】



なお、A は、Sr、Ca、Ba、Pb、Bi、K または Na であり、B は、Ti、Ta、Nb、W または V である。

【 0 0 4 7 】

n = 1 の場合：

- ・ Bi_2WO_6
- ・ $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$

n = 2 の場合：

- ・ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrTa}_2\text{O}_6$
- ・ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrNb}_2\text{O}_6$
- ($\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$)

n = 3 の場合：

- ・ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrTa}_2\text{O}_6/\text{BaTiO}_3$
- ・ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrTaO}_6/\text{SrTiO}_3$
- ・ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$

($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) : BIT

n = 4 の場合 :

・ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Sr}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

($\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)

・ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_9/\text{SrTiO}_3$

($\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)

【0048】

また、Aに入っている原子の一部を他の原子で置き換えたビスマス層状構造の強誘電体においても有効である。たとえば、BLT : $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_9$ などがある。

【0049】

また、Bに入っている原子の一部を他の原子で置き換えたビスマス層状構造の強誘電体においても有効である。たとえば、BITW : $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_9$ などがある。

【0050】

また、AおよびBに入っている原子の一部を他の原子で置き換えたビスマス層状構造の強誘電体においても有効である。たとえば、BLTN : $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{1.25}\text{La}_{0.075}\text{Ti}_{2.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_9$ などがある。

【0051】

また、上記実施形態では、Ptからなる下部電極4をSi基板1上に形成するようにしたが、本発明はこれに限らず、Pt、Ir、PdおよびRuからなるグループより選択される少なくとも1つを含む電極層を基板上に形成する場合も同様の効果を得ることができる。また、上記以外の電極材料を用いてもよい。

【0052】

また、上記実施形態では、約100nmの膜厚を有する下部電極4を形成するようにしたが、本発明はこれに限らず、約10nm～約100nmの範囲の膜厚を有する電極層を形成すればよい。

【0053】

また、上記実施形態では、下部電極4が剥離するのを防止するために、SiO

膜 2 上に IrSiN からなる密着層 3 を形成するようにしたが、本発明はこれに限らず、他の材料からなる密着層を形成するようにしてもよい。たとえば、 TiO_2 、 CoSiN 、 RuSiN 、 Ti 、 Pt/TiO_2 、 TaSiN 、 Pt 、 IrO_2 、 TiN などが考えられる。

【 0 0 5 4 】

また、上記実施形態では、約 100nm の膜厚を有する密着層 3 を形成するようにしたが、本発明はこれに限らず、約 10nm ～ 約 100nm の範囲の膜厚を有する密着層を形成すればよい。

【 0 0 5 5 】

また、上記実施形態では、 F （フッ素原子）で下部電極 4 の表面 4 a に位置する Pt （白金原子）を終端するようにしたが、本発明はこれに限らず、他のハロゲン原子で電極層の表面に位置する電極層の構成原子を終端するようにしてもよい。他のハロゲン原子としては、たとえば、 Cl 、 Br 、 I 、 At などが考えられる。

【 0 0 5 6 】

また、上記実施形態では、スピコート法を用いて、強誘電体（ SBT ）膜形成用の溶液の塗布を行うようにしたが、本発明はこれに限らず、デップコート法や噴霧法などの他の方法を用いてもよい。

【 0 0 5 7 】

また、上記実施形態では、下部電極 4 の表面 4 a 上に塗布された強誘電体（ SBT ）膜形成用の溶液の溶媒成分を蒸発させるために、約 200°C の大気中で約 15 分間の熱処理を行うようにしたが、本発明はこれに限らず、約 150°C ～ 約 300°C で約 3 分～約 30 分間の条件で熱処理を行えばよい。

【 0 0 5 8 】

また、上記実施形態では、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ （ SBT ）からなる強誘電体膜を結晶化させるために、約 650°C の酸素雰囲気中で約 1 時間の本焼成を行うようにしたが、本発明はこれに限らず、約 600°C ～ 約 700°C で約 15 分～約 60 分間の条件で本焼成を行えばよい。

【 0 0 5 9 】

また、上記実施形態では、下部電極 4 の表面 4 a 上に塗布された強誘電体 (S B T) 膜形成用の溶液の溶媒成分を蒸発させた後に、強誘電体膜を結晶化させるための本焼成を行うようにしたが、本発明はこれに限らず、金属原子に結合している有機成分などを蒸発させるための仮焼成をした後に、本焼成を行うようにしてもよい。また、強誘電体膜を所定の膜厚にするために、強誘電体膜形成用の溶液の塗布および仮焼成を数回繰り返すようにしてもよい。たとえば、約 3 0 0 ℃ ～ 約 5 0 0 ℃ の大気中または酸素雰囲気中で約 3 分 ～ 約 6 0 分間の条件で仮焼成を行うようにしてもよい。

【 0 0 6 0 】

また、上記実施形態では、エッチングダメージを回復するために、約 6 5 0 ℃ の酸素雰囲気中で約 1 時間の熱処理を行うようにしたが、本発明はこれに限らず、約 6 0 0 ℃ ～ 約 7 0 0 ℃ の温度条件で熱処理を行えばよい。

【 0 0 6 1 】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、ハロゲン原子により終端された電極層の表面上に誘電体膜を形成することによって、良好な特性を有する誘電体素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態による誘電体素子の断面図である。

【図 2】

図 1 に示した一実施形態による誘電体素子の P t からなる電極層上に形成された強誘電体膜 (S B T 膜) の結晶構造を説明するための模式図である。

【図 3】

図 1 に示した一実施形態による誘電体素子の製造方法を説明するための断面図である。

【図 4】

図 1 に示した一実施形態による誘電体素子の製造方法を説明するための断面図である。

【図 5】

図 1 に示した一実施形態による誘電体素子の製造方法を説明するための断面図である。

【図 6】

図 1 に示した一実施形態による誘電体素子の形成時に用いられる前駆体の分子構造を説明するための模式図である。

【図 7】

図 1 に示した一実施形態による誘電体素子の製造方法を説明するための断面図である。

【図 8】

図 1 に示した一実施形態による誘電体素子の製造方法を説明するための断面図である。

【図 9】

図 3 ～図 8 に示した本実施形態による誘電体素子の製造方法を用いて実際に作製した誘電体素子のヒステリシス特性を示したグラフである。

【図 1 0】

従来の誘電体素子の電極層上に形成された強誘電体薄膜の結晶構造を説明するための模式図である。

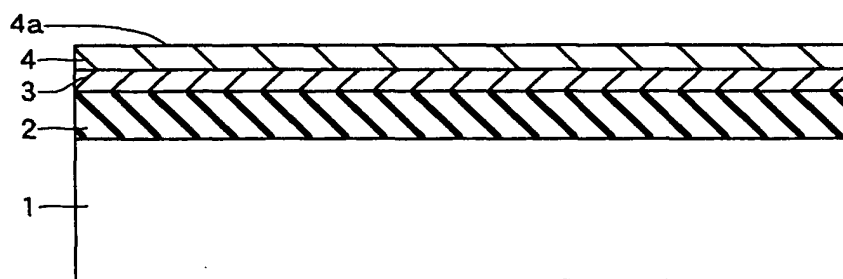
【符号の説明】

4 下部電極（電極層）

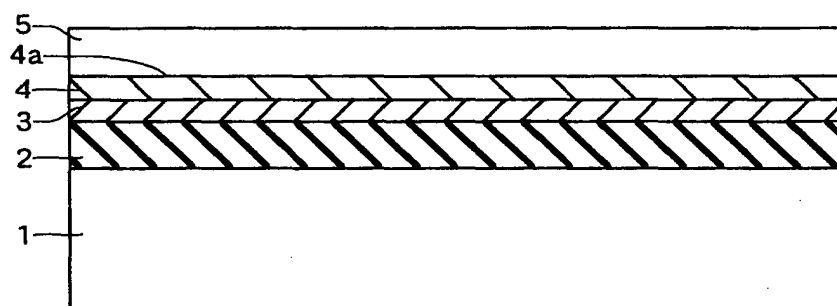
4 a 表面

5 強誘電体膜（誘電体膜）

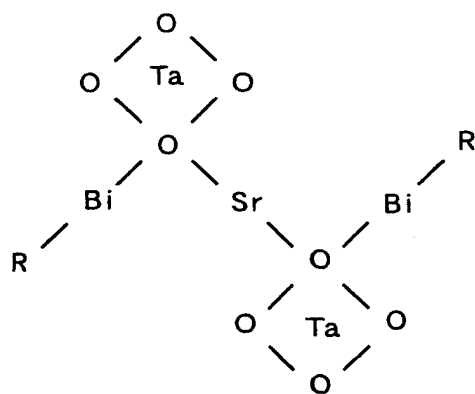
【図4】



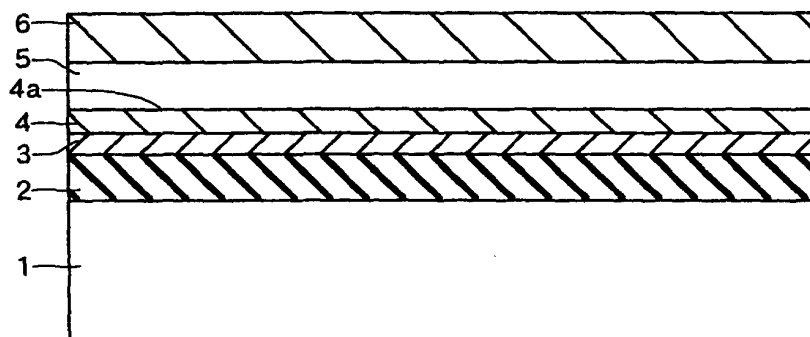
【図5】



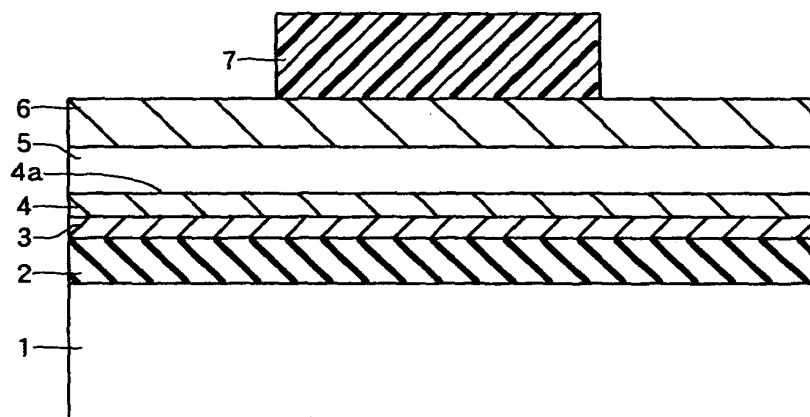
【図6】



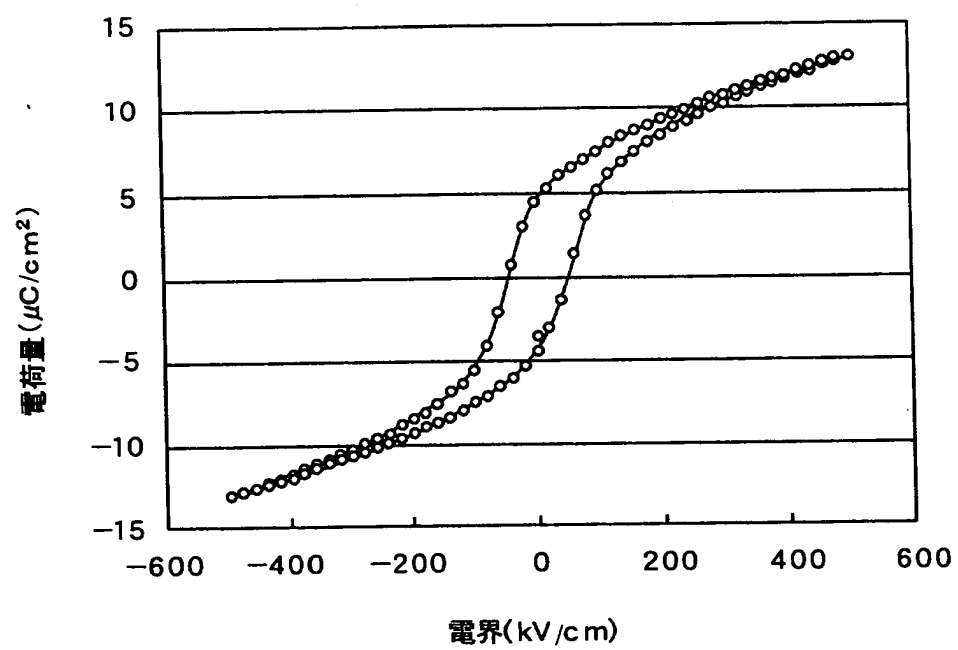
【図 7】



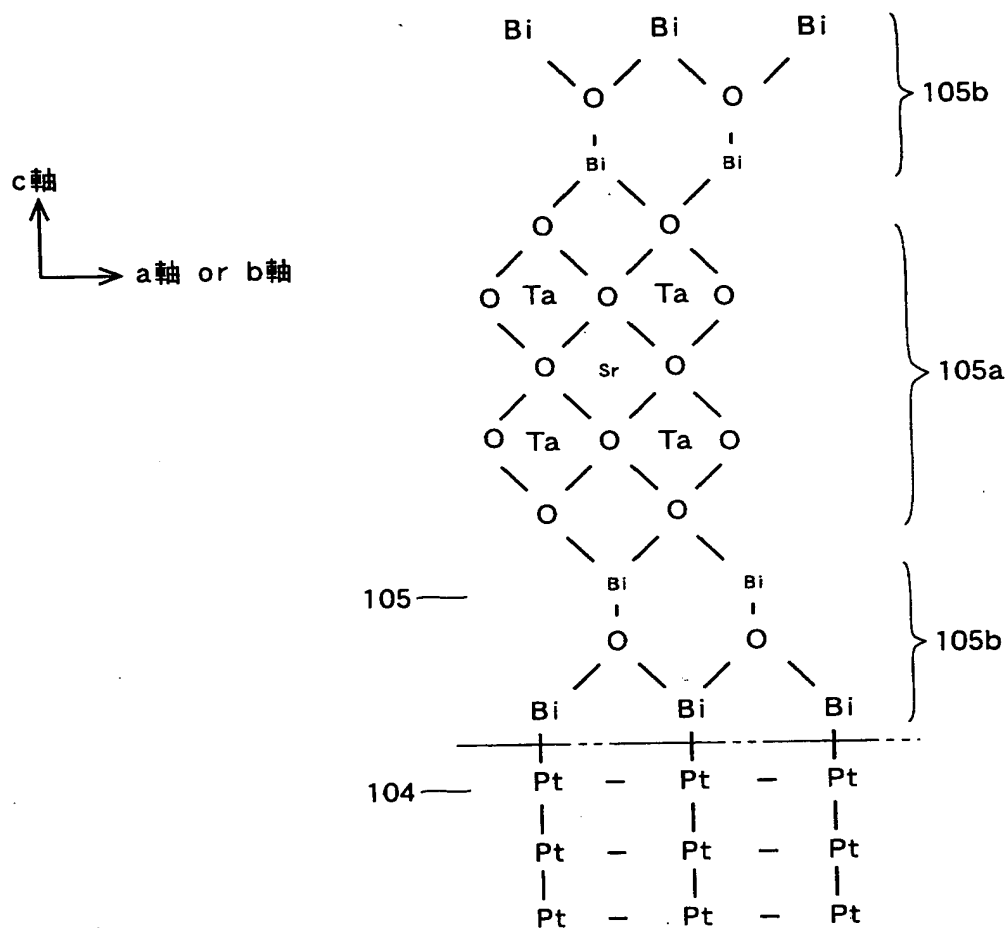
【図 8】



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な特性を有する誘電体素子を提供する。

【解決手段】 この誘電体素子は、表面 4 a に位置する P t （白金原子）が F （フッ素原子）により終端された下部電極 4 と、下部電極 4 の F （フッ素原子）により終端された表面 4 a 上に形成された強誘電体膜 5 とを備えている。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日	1993年10月20日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名	三洋電機株式会社